

## 해염성분에 의한 에어로솔 물성변화 모사 연구

### A Modeling Study on Aerosol Property Changes due to Sea-Salts

#### 김 용 표

한국과학기술연구원 지구환경연구센터

(1999년 10월 29일 접수, 2000년 1월 22일 채택)

Yong Pyo Kim

Global Environmental Research Center Korea, Institute of Science and Technology

(Received 29 October 1999; accepted 22 January 2000)

#### Abstract

Effects of sea-salts on the properties of aerosol collected in a coastal region were studied by applying a gas-particle equilibrium model, SCAPE, to the measurement data from Kosan, Cheju Island in summer 1994. It was found that the observed higher ammonium concentrations in fine particles (PM<sub>2.5</sub>) than in TSP were caused by forced evaporation of ammonium in coarse fraction of aerosol by sea-salts and the degree of evaporation was quantified through an application of SCAPE. By subtracting the sea-salt fraction from the measured concentrations, the changes of aerosol property were also studied. The concentrations of nitrate at both TSP and PM<sub>2.5</sub> decreased when alkaline sea-salt fraction was removed from the measured data. Estimates of aerosol acidity increased for most samples with high sea salt loadings. However, in some cases with high mass fractions of sea-salt components, the aerosol acidity of PM<sub>2.5</sub> decreased slightly. This is thought to be related with the formation of solid salt with the removal of sea-salts.

**Key words :** Sea-salts, gas/aerosol equilibrium, sampling artifacts, aerosol properties

#### 1. 서 론

대기오염물질의 침적으로 호소나 연안 해수의 조성이 변화하여 수서 생태계에 영향을 미칠 수 있는 가능성에 대해 여러 논의가 있었다. 특히 대기로부터의 질소화합물의 유입에 의한 부영양화는 적조와 같은 현상을 일으켜 연안 생태계에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 연안에서 침적되는 대기오염물질의 양을 추산하기 위해서는 에어로솔의 이온 성분을

측정하는 것이 필수적이다.

해안 지역에서 에어로솔을 측정하는 경우, 해염 에어로솔에 의해 그 특징이 변화하는 현상은 잘 알려져 있다. 한 예로, 해안 지역에서 에어로솔의 입경 분포를 측정하는 경우 조대 영역인 해염 에어로솔과, 해안 지역 외부에서 이동한 미세 에어로솔을 모두 측정하게 되어, 해안 지역 외부에서 이동해 올 때와는 새로운 입경분포를 보일 수 있다(Heintzenberg, 1985). 일반적으로 해염 에어로솔의 영향을 받는 곳에서 에어로솔을 측정할 경우, 측정 결과에서

해염성분을 뺀 결과를 비해염 에어로솔 성분(non sea-salt fraction)이라고 표시하여 발표한다. 그러나 에어로솔의 비해염성분 자체가 이미 해염 에어로솔에 의해 영향을 받아 변화하였을 가능성이 크다 (Keene *et al.*, 1986). 한 예로, 주로 조대영역인 해염 에어로솔 표면에서 기체상의 질소산화물이나 황산화물이 표면에서 반응, 또는 응축하여 질산염이나 황산염을 만드는 현상은 널리 알려져 있다. 또 하나 널리 알려진 현상은 해염 에어로솔의 염소이온 성분이 휘발하는 것으로 소위 'chloride loss' 또는 'chloride deficiency'라고 알려져 있다(Keene *et al.*, 1990).

해안 지역과 같이 해염 에어로솔의 영향을 받는 곳에서 에어로솔을 측정할 때, 해염성분이 측정한 에어로솔 조성에 어떻게, 어느 정도나 영향을 주는가를 파악하는 것은 측정한 에어로솔의 특성을 이해하기 위해서 중요한 문제이다. 특히 해양으로 침적되는 대기오염물질을 정량화하기 위해서는 이러한 에어로솔의 특성변화를 정확하게 이해하여야 할 것이다. 해염성분이 대기 중 에어로솔 특성에 대한 영향을 파악하는 방법의 하나는 모사에 의해 에어로솔 내의 해염성분의 농도를 변화시키며 다른 성분의 기체, 에어로솔상의 농도와 에어로솔 특성변화를 연구하는 것이다.

일반적으로 대기 중의 기체와 에어로솔 성분은 화학평형에 있다고 알려져 있다(Stelson *et al.*, 1979). 이런 평형관계를 모사하기 위해 1980년대 초부터 여러 가지의 기체/에어로솔 평형모델이 개발되어 왔다. 이중 주요 해염성분을 모두 고려한 모델은 SCAPE (Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium)가 유일한 것이다(Kim and Seinfeld, 1995). SCAPE는 기체상과 에어로솔상의 무기/유기 이온과 기상조건으로부터 오염물질의 기체/에어로솔상에 대한 평형시의 분배정도 및 에어로솔상의 상(고체, 수용액)을 예측하며, 이와 함께 에어로솔의 수분함량과 산성도를 예측하는 모델이다. SCAPE는 에어로솔 산성도 예측(Kim, 1997; 김용표와 문길주, 1996; 김진영 등, 1995; Meng *et al.*, 1995a; Saxena *et al.*, 1993)과 수분함량 계산(Kim, 1997; 김진영 등, 1995; Meng *et al.*, 1995a) 등 측정 결과의 해석, 3차원 대기질 모델의 일부(Meng *et al.*, 1998), 토양이나 해염 에어로솔과 같은 자연기원 에어로솔의 변화과

정 연구(Song and Carmichael, 1999) 등에 사용되었다.

우리 나라의 대표적인 청정지역인 제주도 서단에 있는 고산 측정소는 우리 나라의 배경농도와 동북 아시아 지역에서의 대기오염물질의 이동을 측정하기 좋은 조건을 갖추고 있다. 따라서, 최근 활발한 연구가 진행 중이다(Kim *et al.*, 1998; 김용표 등, 1996a, b). 그러나 측정소가 해안가이어서, 측정 결과에 해염의 영향이 상당할 것으로 보인다. 한국과학기술연구원 지구환경연구센터는 고산에서 1994년 7월~8월에 미세 에어로솔(PM2.5)과 총부유분진(TSP), 기체상 오염물질을 측정하였다(김용표 등, 1996b). 이 논문에서는 그 측정 결과를 바탕으로, 해염성분이 에어로솔의 특성에 미치는 영향을 SCAPE를 이용하여 연구하였다. 이를 통해 해염성분이 고산에서의 대기오염 특성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

## 2. 대상 측정 자료

이 연구의 대상으로 삼은 측정 결과는 제주도 고산에서 1994년 7월 19일부터 8월 10일까지 측정한 것이다. 측정소의 위치는 김용표 등(1996a)에 실려 있다.

측정은 총부유분진(TSP)과 미세 에어로솔(PM 2.5), 휘발성 기체에 대해 수행하였다. 미세 에어로솔은 3단 저유량 측정기로 채취하였다. 첫째 단에서는 teflon 거름종이를 이용하여 에어로솔을 채취하였고, 두 번째와 세 번째 단에는 citric acid 함침 거름종이와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  함침 거름종이를 설치하여 기체상의  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ 을 각각 채취하였다. TSP는 고유량 측정기를 이용하여 분당 약  $1\text{ m}^3$ 로 여섯 시간씩 연속 채취하여 일평균으로 환산하였다. 사용한 거름종이는 teflon을 입힌 glass fiber 거름종이이다.

측정기간에 21일간의 일평균 결과를 얻었다. 측정 결과와 온도, 습도의 기상 자료를 요약하여 표 1에 보였다. 자세한 측정, 분석 방법과 결과는 김용표 등(1996b)과 Kim *et al.*(1998)에 나타냈다. 이 측정 결과의 특징은 측정기간 전반부와 후반부의 인위적인 오염물질 농도가 크게 차이가 나는 것이다. 비해염 황산염, 암모니움, 질산염 같은 인위적 대기오염물질의 농도는 전반부가 후반부에 비해 매우 높다. 한편

**Table 1. Summary of aerosol mass and ion measurements at Kosan during Summer, 1994. Former means the period between July 20 and August 1 and latter between August 2 and August 9. BDL means below the detection limits.**  
(unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

**a) TSP**

Species	Average concentration	Standard deviation	Range	Average $\pm$ Standard deviation	
				Former	Latter
Mass	56.1	27.90	28.8~117	66.8 $\pm$ 28.83	38.7 $\pm$ 14.20
$\text{SO}_4^{2-}$	12.1	9.19	2.3~31.3	17.8 $\pm$ 7.12	2.8 $\pm$ 0.47
$\text{Cl}^-$	3.2	3.15	BDL~7.2	1.1 $\pm$ 2.11	6.5 $\pm$ 0.77
$\text{NO}_3^-$	1.8	0.69	0.6~3.6	1.9 $\pm$ 0.80	1.5 $\pm$ 0.30
$\text{NH}_4^+$	0.9	1.04	BDL~3.2	1.4 $\pm$ 1.01	0.0 $\pm$ 0.02
$\text{Na}^+$	5.0	1.11	3.4~8.0	5.0 $\pm$ 1.34	4.9 $\pm$ 0.55
$\text{K}^+$	1.3	0.73	0.5~2.6	1.8 $\pm$ 0.47	0.5 $\pm$ 0.05
$\text{Ca}^{2+}$	0.5	0.18	0.2~0.9	0.2 $\pm$ 0.91	0.5 $\pm$ 0.08
$\text{Mg}^{2+}$	0.4	0.17	0.1~0.8	0.3 $\pm$ 0.19	0.5 $\pm$ 0.05
nss $\text{SO}_4^{2-}$	10.9	9.20	1.1~30.0	16.6 $\pm$ 7.17	1.6 $\pm$ 0.48

**b) PM2.5**

Species	Average concentration	Standard deviation	Range	Average $\pm$ Standard deviation	
				Former	Latter
Mass	20.6	16.72	4.0~61.8	29.2 $\pm$ 15.94	6.6 $\pm$ 2.23
$\text{SO}_4^{2-}$	8.4	8.83	BDL~32.5	13.6 $\pm$ 7.47	BDL
$\text{Cl}^-$	1.0	0.58	BDL~2.7	0.8 $\pm$ 0.40	1.5 $\pm$ 0.48
$\text{NO}_3^-$	0.9	1.08	BDL~3.2	0.1 $\pm$ 0.36	2.2 $\pm$ 0.51
$\text{NH}_4^+$	2.8	2.29	0.3~1.0	4.2 $\pm$ 1.75	0.5 $\pm$ 0.19
$\text{Na}^+$	0.5	0.18	0.1~0.6	0.5 $\pm$ 0.15	0.7 $\pm$ 0.16
$\text{K}^+$	0.2	0.09	BDL~0.2	0.3 $\pm$ 0.10	0.2 $\pm$ 0.03
$\text{Ca}^{2+}$	0.1	0.07	BDL~0.2	0.1 $\pm$ 0.06	0.1 $\pm$ 0.07
$\text{Mg}^{2+}$	0.0	0.03	BDL~0.1	0.0 $\pm$ 0.03	0.0 $\pm$ 0.02
nss $\text{SO}_4^{2-}$	8.3	7.50	4.7~32.3	13.4 $\pm$ 7.72	-

**c) Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and relative humidity (%)**

Species	Average concentration	Standard deviation	Range	Average $\pm$ Standard deviation	
				Former	Latter
Temperature	28.1	0.8	26.0~29.2	7.9 $\pm$ 0.81	28.4 $\pm$ 0.66
Relative humidity	86.0	5.9	72.0~96.0	84.5 $\pm$ 6.53	88.5 $\pm$ 4.00

해염성분인 나트륨 이온의 농도는 후반부가 전반부에 비해 높았다. 역 궤적 분석 결과에 의하면, 전반부에는 한반도와 일본에서 대기가 천천히 제주도로 이동한 반면, 후반부에는 북태평양에서 해양성 대기가 빠른 속도로 이동해 왔었다(Kim *et al.*, 1998; 김용표 등, 1996b).

**3. 모델**

모사에 사용한 모델은 SCAPE로 기체상과 에어

로솔상의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , 탄산염, 그리고 포름산, 초산 등의 유기이온 농도의 합과 그 때의 온도, 상대습도 자료로부터, 이를 물질이 평형상태에 있을 경우 기체/에어로솔상에서 이들 물질의 분배정도 및 에어로솔상의 상(고체, 수용액)을 예측하며, 또한 에어로솔의 수분함량과 산성도를 예측하는 모델이다(Kim and Seinfeld, 1995; Meng *et al.*, 1995b, c; Kim *et al.*, 1993a, b). 이 모델은 각종 문헌에 나와 있는 평형상수, 이온의 activity coefficient 자료, 조해점(deliqescent point) 자료, wa-

ter activity 자료들로부터 평형 농도 계산을 하게 된다.

기체와 에어로솔 이온성분이 화학평형일 때의 특성을 예측하는 데에는 (1) 평형상수, (2) 수용액에서의 활성도(activity), (3) 수분함량(water content, 또는 water activity), (4) 조해점(relative humidity of deliquescence) 등의 열역학 자료가 필요하다. SCAPE에서 평형상수는 각 성분의 엔탈피와 자유에너지(Gibbs free energy), 비열(heat capacity) 등의 자료로부터 구한다. 활성도는 Kusik and Meissner, Bromley, Pitzer 방법 중 한 방법으로 활성도 상수(activity coefficient)를 예측하게 되며, 수분함량은 ZSR 방법을 이용하여 예측한다. 조해점은 엔탈피와 상온에서의 조해점 자료로부터 얻게 된다. 자세한 방법론은 Kim *et al.*(1993a, b)에 제시되어 있다.

에어로솔과 기체상의 모사는 분석한 이온 농도와 24시간 평균 온도, 습도를 이용하였다. 모사는 우선 측정 결과를 바탕으로 평형 농도를 계산하여 모델로 예측한 농도와 실측치를 비교하여 모델의 유효성을 검증하였다. 또한 측정 결과를 이용하여 에어로솔의 암모니움 농도의 변환과정을 정량화하여, 해염성분이 에어로솔의 휘발성 성분에 미치는 영향을 파악하였다. 그 다음 측정한 에어로솔 농도에서 해염성분을 제거한 에어로솔 농도에 대한 평형 농도를 계산하였다. 해염성분은  $\text{Na}^+$ 를 기준으로 한 해염성분의 질량농도의 비로 산출하였다(Horne, 1969). 해염성분을 제거하였을 때 농도가 음수일 경우에는 이온성분의 농도를 0으로 간주하고 평형 계산을 수행하였다.

#### 4. 결 과

##### 4.1 암모니움 농도의 변환

모사의 정확성을 확인하기 위해, 에어로솔상과 기체상 물질의 측정 농도와 예측 농도를 비교하였다. 그림 1에 PM2.5와 TSP의 암모니움 예측 농도와 측정 결과를 나타냈다. 모델로 예측한 암모니움 농도가 측정 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

이 결과는 김용표와 문길주(1996)에서 제시한 것과 같이, 측정된 에어로솔이 주위 기체와 평형에 도달해 있었다는 것을 보여주고 있으며, 따라서 평형 모델 사용이 타당하다는 것을 보여준다. 측정기간

동안 기체상 질산과 염산의 농도는 검출한도 이하였다. 이런 경우는 Saxena *et al.*(1993)이 지적하였듯이 총질산염과 총염산염에 대해서는 모사의 정확성을 파악하기 힘들다. 그럼 1에서 암모니움 농도가 0 근처에 나타난 측정 결과는 측정 후반부에 얻은 결과이다.

표 1에서 알 수 있는 것은 TSP의 암모니움 농도가 PM2.5의 암모니움 농도보다 훨씬 낮다는 점이다. TSP가 PM2.5를 포함한 개념임을 상기하면, 이

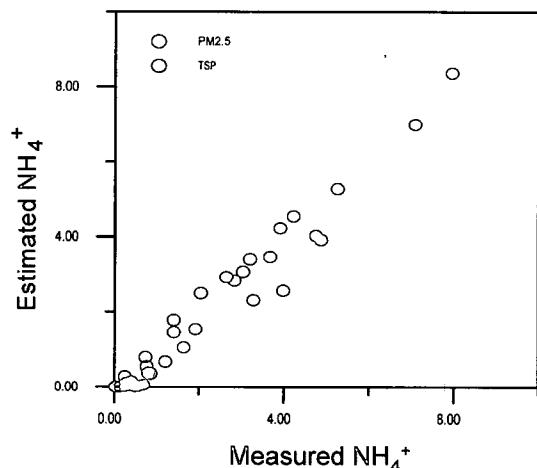


Fig. 1. Scattergram between the estimated and measured ammonium concentrations.

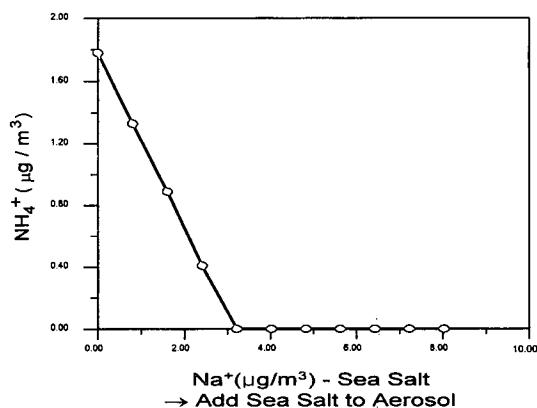
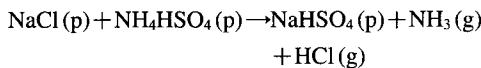


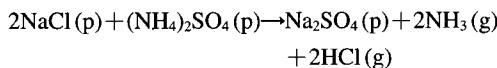
Fig. 2. Model prediction of the effect of sea salts addition on the ammonium level in TSP (Aug. 1, 1994, Kosan).

와 같은 결과는 측정 오차로 생각하기 쉽다. 그러나 바닷가에서 에어로솔을 측정할 경우, 미세 에어로솔의 암모니움 농도와 TSP의 암모니움 농도가 비슷한 정도라는 측정 결과가 보고된 바 있으며(한 예로 Wolff *et al.*, 1986), 이런 결과는 기체/에어로솔의 평형에 따른 이동으로 정량적으로 설명할 수 있다.

즉, 이동된 에어로솔이 조대 크기의 해염 에어로솔과 결합(대기 중에서나 거름종이 위에서)하게 되면, 이동된 에어로솔에 있는 암모니움 이온이 염기성인 해염성분에 의해 휘발하게 된다. 즉 다음과 같이 나타낼 수 있다.



또는



한편 미세 에어로솔인 PM2.5에는 해염 에어로솔의 농도가 조대 에어로솔에 비해 상대적으로 낮기 때문에, 해염 에어로솔의 영향을 적게 받을 것이므로, 암모니움 이온의 휘발도가 낮을 것으로 예측된다. 측정한 PM2.5와 TSP에서 해염 에어로솔 농도의 기준이 되는 나트륨 이온의 평균 농도는 표 1에서 보듯이 PM2.5에의 해염성분의 영향이 TSP에 비해 매우 낮은 것을 확인할 수 있다.

이를 정량적으로 확인하기 위해 측정한 TSP 농도와 기체 농도에서 나트륨 이온을 기준으로 해염성분의 농도를 점차 줄이며, 평형 농도를 계산한 결과를 그림 2에 실었다. 이 때, 해염 에어로솔과 상호 작용을 하기 전에 TSP의 암모니움 이온 농도는 앞에서 밝힌 것과 같이 PM2.5의 암모니움 농도보다는 클 것이므로, PM2.5의 암모니움 농도를 사용하였다.

그림 2에서 보듯이 TSP의 해염성분을 조금씩 제거하면, 기체와 평형을 이루고 있는 TSP의 암모니움 이온 농도가 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 해염성분을 완전히 제거하였을 때 TSP의 암모니움 농도는  $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 PM2.5의 농도와 거의 같은 것을 알 수 있다. 즉, 지금까지의 여러 측정 결과에서 알 수 있듯이 해염 영향이 있는 곳에서 미세 에어로솔과 TSP를 측정할 경우, TSP

의 암모니움 농도가 미세 에어로솔의 암모니움 농도와 같거나 적어지는 경향을 정량적으로 설명할 수 있었다.

#### 4. 2 에어로솔의 이온 조성

측정한 에어로솔의 농도를 기준으로 한 모사 결과와(case 1), 해염성분의 농도를 제거했을 경우의 에어로솔 조성 모사 결과를(case 2) 표 2에 보였다. 우선 case 1은 실제 측정결과를 이용한 것이므로, 암모니움의 경우에는 그림 1과 같이 측정과 case 1의 모사 결과가 잘 일치함을 알 수 있다. 질산염과 염소이온의 경우에는 기체상 질산과 염산의 농도가 검출한도 이하로 나타났으므로 모두 0으로 가정하게 되었다. 따라서, 에어로솔상의 이들 성분이 기체상으로 이동하여, 에어로솔상의 농도는 측정보다 case 1의 모사 결과가 낮게 나타났다.

측정 결과로부터 나트륨이온을 기준으로 해염성분을 빼고 모사한 case 2의 경우는 염소이온도 같이

**Table 2. Estimated aerosol ionic composition for the case 1 (with sea-salt species) and for the case 2 (without sea-salt species) at Kosan on summer 1994. Former means the period between July 20 and August 1 and latter between August 2 and August 9. BDL means below the detection limits. (unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

##### a) $\text{NH}_4^+$

		Measurement	Case 1	Case 2
TSP	Former	1.41	1.37	2.15
	Latter	0.05	BDL	0.08
PM2.5	Former	4.24	3.89	4.07
	Latter	0.47	0.10	0.04

##### b) $\text{NO}_3^-$

		Measurement	Case 1	Case 2
TSP	Former	1.94	0.71	0.03
	Latter	1.52	1.52	0.24
PM2.5	Former	BDL	0.04	0.03
	Latter	2.16	1.55	0.54

##### c) $\text{Cl}^-$

		Measurement	Case 1	Case 2
TSP	Former	1.09	0.97	—
	Latter	6.51	6.51	—
PM2.5	Former	0.61	0.08	—
	Latter	1.48	0.81	—

제거되므로, 모사 결과는 없다. 암모니움 이온의 경우 그림 2에서 보듯이 TSP는 염기성 해염성분이 없어지게 되므로 휘발성 염기성분인 암모니움의 농도는 오히려 증가하게 된다. 그러나, 미세 에어로솔은 다음 절에서 설명하겠지만 측정 후반부에 오히려 입자 산성도가 감소하여(pH 값이 증가하여), 암모니움 이온이 기체상으로 휘발하게 되어 농도가 낮아졌다. 이와 같은 에어로솔의 산성도에 따른 암모니움/암모니아의 상변화는 Kim *et al.* (1993b)이 제시한 바가 있다. 질산염의 경우에는 염기성인 해염성분과 중화를 하기 위해 에어로솔로 이동하였으나, 해염성분을 제거하자, 에어로솔의 산성도가 증가하여, 휘발성 질산염은 에어로솔에 남아 있는 비휘발성의 황산염에 의해 기체상으로 이동하게 되어 농도가 모든 경우에 낮아지게 된다(Kim *et al.*, 1993b).

#### 4. 3 에어로솔 수분함량, 산성도, 고체 조성

앞 절에서 보았듯이, 해염성분을 제거하였을 경우, 이온 조성이 변화하였다. 이런 조성 외에 우리가 관심을 갖는 에어로솔 특성으로는 에어로솔의 수분함량과 산성도가 있다. 에어로솔의 수분함량은 에어로솔의 크기 변화와 관련하여, 시정 장애, 지구기후변화 등의 현상과 직접, 간접으로 연관된 일으키는 에어로솔 광학특성에 큰 영향을 미칠 수 있다(Meng *et al.*, 1995a). 에어로솔 산성도, 특히 미세 에어로솔의 산성도는 인체 위험성과 관련하여 중요한 항목이다(Saxena *et al.*, 1993). 그러나, 이 두 에어로솔 특성을 직접 측정하는 방법에 대해서는 아직 신뢰성 있는 측정 방법이 개발되지 않고 있다.

표 3에 SCAPE로 예측한 TSP와 미세 에어로솔의 수분함량과 산성도 예측 결과가 제시되어 있다. 측정 전반기에는 에어로솔 크기에 무관하게 해염성분을 에어로솔에서 제거하더라도 수분함량의 차이가 거의 없었다. 이에 반해, 측정 후반기에는 해염성분을 제거하자 수분함량이 크게 줄어들었다. 이는 측정 전반기에는 인위적 기원에 의한 물질의 농도가 매우 높아, 해염성분의 영향이 작은 반면, 측정 후반기에는 복태평양의 청정대기에 의한 영향으로, 에어로솔에 결합된 해염성분의 분율이 매우 높았기 때문이다.

에어로솔의 산성도는 TSP가 PM2.5보다 낮았다

**Table 3. Estimated aerosol acidity and water content for the case 1 (with sea-salt species) and for the case 2 (without sea-salt species) at Kosan on summer 1994. Former means the period between July 20 and August 1 and latter between August 2 and August 9.**  
(unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

#### a) Water

		Case 1	Case 2
TSP	Former	55.68	43.36
	Latter	83.95	5.82
PM2.5	Former	34.80	33.34
	Latter	15.38	2.75

#### b) pH

		Case 1	Case 2
TSP	Former	3.53	0.42
	Latter	8.36	3.33
PM2.5	Former	1.66	1.52
	Latter	3.62	3.91

(pH 값이 컸다). 이는 염기성인 해염성분이 주로 조대 에어로솔 영역에 있다는 점을 고려하면 당연한 결과이다. 따라서, 해염성분을 제거한 case 2의 경우 산성도가 증가하였다(pH 값이 낮았다). 그러나, 미세 에어로솔의 측정 후반부의 산성도는 해염성분을 제거한 case 2가 case 1보다도 낮았다(pH 값이 컸다). 이는 일반적인 수용액의 화학적 특성만으로는 설명하기 힘들다. 그러나, 측정 후반부의 미세 에어로솔의 조성을 보면, 고체 성분이 없는 수용액 상으로 있다. 해염성분을 제거하였을 때 산성도가 낮아지는 경우는 모두  $\text{KNO}_3$  고체염이 생성되었다. 즉, 고체염이 생성되어, 수용액에 남아 있는 이온성분의 산성도는 오히려 낮아진 것이다. 이와 같은 결과는 에어로솔의 특성을 파악하기 위해서는 전체 이온 농도를 파악하여야 할 뿐만 아니라, 고체염의 존재 여부와 그 고체염의 종류까지도 정량화하여야 한다는 것을 보여주고 있다.

## 5. 결론

해안지역에서 에어로솔을 측정할 때 해염성분이 에어로솔의 조성, 수분함량, 산성도, 고체염의 종류 등의 물성에 어느 정도 영향을 미치는지를 SCAPE라는 기체/에어로솔 평형모델을 이용하여 검토하였

다. 연구의 대상으로 삼은 측정 결과는 제주도 고산에서 1994년 여름에 측정한 미세 에어로솔(PM2.5)과 TSP의 이온 조성과 기체상 암모니아, 질산, 염산의 농도이다.

모사 결과, 해염성분이 에어로솔의 조성, 수분함량, 산성도 등의 특성에 큰 영향을 미칠 수 있으며, 특히 TSP에 큰 영향을 보였다. TSP의 암모니움 농도는 해염의 영향을 받아 휘발하여 미세 에어로솔의 농도보다도 낮을 가능성이 있음을 확인하고, 그 휘발 정도를 정량적으로 예측하였다. 해염성분을 제거하였을 경우, 해염성분이 있는 경우보다 산성도가 증가하여 질산염이 휘발하게 되며, 수분함량도 감소하였다. 그러나, 해염성분이 감소하여, 고체염이 생성될 때에는 해염성분이 제거되더라도, 입자 산성도가 오히려 감소할 수도 있다는 것을 파악하였다. 따라서, 해안에서 에어로솔의 조성을 측정할 경우에는 측정한 조성이 실제 해안으로 이동한 조성과 어느 정도 다른지를 규명하려는 노력이 필요할 것이다.

## 사사

이 논문은 한국과학기술연구원의 K-2000 후속연구사업의 지원으로 작성되었습니다. 측정에 참여한 제주대학교, 한국과학기술연구원 여러분께 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김용표, 문길주(1996) 토양 성분이 입자 특성에 미치는 영향: 제주도 고산에서의 1994년 측정결과 모사, 한국대기보전학회지, 12, 289~296.
- 김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희(1996a) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12, 79~90.
- 김용표, 김성주, 진현철, 김진영, 백남준, 이종훈, 문길주, 심상규, 강창희, 허철구(1996b) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (I) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12, 91~100.
- 김진영, 김용표, 심상규, 문길주, 천만영, 김희강(1995) 서울 지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측, 한국대기보전학회지, 11, 69~76.
- Heintzenberg, J.(1985) What can we learn from aerosol measurements at baseline stations? *J. Atmos. Chem.*, 3, 153~169.
- Horne, R.A.(1969) *Marine Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, U.S.A.
- Keene, W.C., A. A.P. Pszenny, J.N. Galloway, and M.E. Hawley(1986) Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation, *J. Geophys. Res.*, 91, 6647~6658.
- Keene, W.C., A.A.P. Pszenny, D.J. Jaco, R.A. Duce, J.N. Galloway, J.J. Schultz-Tokos, H. Sievering, and J.F. Boatman(1990) The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere, *Global Biochem. Cycles*, 4, 407~430.
- Kim Y.P.(1997) Effects of sea salts and crustal species on the characteristics of aerosol. *J. Aerosol Sci.*, 28, S95~S96.
- Kim, Y.P. and J.H. Seinfeld(1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Mg}^{++}$ , *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 93~110.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena(1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 157~181.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena(1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation method, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 182~198.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.G. Shim, and C.H. Kang(1998) Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea. *Atmos. Environ.*, 32, 3905~3915.
- Meng, Z., J.H. Seinfeld, P. Saxena, and Y.P. Kim(1995a) Contribution of water to particulate mass in the south coast air basin, *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 111~123.
- Meng, Z., J.H. Seinfeld, P. Saxena, and Y.P. Kim(1995b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates, *Aerosol Sci. Technol.*, 23, 131~154.
- Meng, Z., J. Seinfeld and P. Saxena(1995c) Gas/aerosol distribution of formic and acetic acids. *Aerosol Sci. Technol.*, 23, 561~578.
- Meng, Z., D. Dabdub and J. Seinfeld(1998) Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *J. Geophys. Res.*, 103, 3419~3435.
- Saxena, P., P.K. Mueller, Y.P. Kim, J.H. Seinfeld, and P.

- Koutrakis (1993) Coupling thermodynamic theory with measurements to characterize acidity of atmospheric particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 279–293.
- Song, C.H. and G.R. Carmichael (1999) The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport. *Atmos. Environ.*, 33, 2203–2218.
- Stelson, A.W., S.K. Friedlander, and J.H. Seinfeld (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia, and nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmos. Environ.*, 13, 369–371.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, P.E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel, and D.H. Stedman (1986) Measurement of SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, and aerosol species on Bermuda. *Atmos. Environ.* 20, 1229–1239.